

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English Abstract of
Document 11)

(11)Publication number : 2003-322931

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl.

G03C 7/36

G03C 7/34

(21)Application number : 2002-092878

(71)Applicant : FUJIFILM PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2002

(72)Inventor : YONEYAMA HIROYUKI
TAKEUCHI KIYOSHI

(30)Priority

Priority number : 2002056655 Priority date : 01.03.2002 Priority country : JP

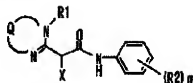
(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHT-SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

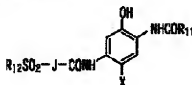
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide color photographic light-sensitive material excellent in color reproducibility and excellent also in rapid processability.

SOLUTION: The silver halide color photographic light-sensitive material has at least one each of yellow, magenta and cyan developing light-sensitive silver halide emulsion layers on a support and contains a yellow dye-forming coupler of formula (1) and a cyan dye-forming coupler of formula (A), wherein, in formula (1), Q represents a group of non-metal atoms that form a 5- to 7-membered ring in combination with the -N=C-N(R1)-; R1 and R2 each represents a substituent; m represents an integer of 0-5; and X represents H or a group capable of being split-off upon coupling reaction with an oxidized product of a developing agent, and in formula (A), R11 and R12 each represents an alkyl or an aryl; J is an alkylene; and X represents H or a group capable of being split-off upon reaction with an oxidized color developing agent.

一般式 (1)



一般式 (A)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-322931

(P2003-322931A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

データベース(参考)

G 0 3 C 7/36

G 0 3 C 7/36

2 H 0 1 6

7/34

7/34

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2002-52878(P2002-92878)

(22) 出願日 平成14年3月28日 (2002. 3. 28)

(31) 優先権主張番号 特願2002-56855(P2002-56855)

(32) 優先日 平成14年3月1日 (2002. 3. 1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 米山 博之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 竹内 漢

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

Fターム(参考) 2H016 B501 B502 BF00 BF02 BG00

BG02 B406

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

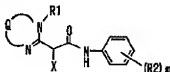
(57) 【要約】

【課題】 色再現性に優れ、また、更には迅速処理性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上にイエロー、マゼンタ及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層有し、下記一般式 (I) のイエロー色素形成カプラーと下記一般式 (A) のシアン色素形成カプラーとを含有してなるハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

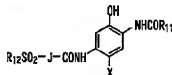
一般式 (I)



式中、Qは-N=C-N(R1)-とともに5~7員環を形成する非金属原子群を表す。R1、R2は各々置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。Xは水素原子又は環状主鎖糖化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【化2】

一般式 (A)



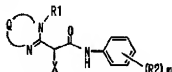
式中、R₁₁及びR₁₂は各々独立にアルキル基又はアリール基を表し、Jはアルキレン基を表し、Xは水素原子又は酸化された発色現像主薬との反応により離脱しうる基を表す。

【請求項の範囲】

【請求項1】 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、下記一般式(1)で表されるイエロー色素形成カプラーの少なくとも一種と下記一般式(A)で表されるシアン色素形成カプラーの少なくとも一種とを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

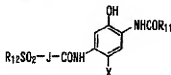
一般式(1)



式中、Qは-N=C-N(R1)-とともに5〜7員環を形成する非金属原子群を表す。R1は置換基を表す。R2は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは水素原子または現像主薬酸化物とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【化2】

一般式(A)



式中、R₁₁及びR₁₂は各々独立にアルキル基またはアリール基を表し、Jはアルキレン基を表し、Xは水素原子または酸化した発色現像主薬との反応により離脱する基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、特に色再現性、迅速処理性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料は、安価に安定した品質で高画質の画像を提供する材料として今日まで広く用いられているが、ユーザーの高画質化、品質安定化、高生産性化への要求はますます高まっている。高画質化の要求に対しては、白色度、色再現性、鮮鋭性等の改良が求められており、品質安定化の要求に対しては、感光材料の製造安定性、未露光状態で経時保存での安定性、現像処理時の性能安定性の改良が必要とされている。また、生産性の向上に対しては処理の迅速

化が求められている。

【0003】カラーペーパーやカラーリバーサル等の直接露光用に用いられる写真感光材料においては、特に色再現性が重要である。色再現性の改良には、第一には、色素形成カプラー（以下、単にカプラーという）と現像主薬の酸化物とのカップリング反応により形成される色素自身が不要吸収が少なく吸収特性に優れることが必要である。また、それに加えて、増感色素やイラジエーション防止染料などの残色が少ないこと、かぶりが少ないことなどが重要である。また、形成色素の色再現性を十分に発揮するには、現像処理時の安定性が重要である。特に生産性向上の観点からは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料のハロゲン化銀乳剤の使用量の削減、感光材料の薄層化を実現できる技術が求められていた。

【0004】副吸収の少ないシアン色素形成カプラーとして米国特許第5,686,235号、同第5,888,716号に記載のフェノール系シアンカプラーが知られている。しかしながらこれらの特許に記載のシアンカプラーは活性が低いため、高濃度の有機溶媒を多量に必要とし、ハロゲン化銀乳剤を多く使用して発色濃度を補う必要があった。また、該シアン色素は副吸収が少ないため、グレイの濃度を補うためにイエローやマゼンタの色素形成カプラーを多く使用する必要があった。この様に、色再現性を改良しつつ迅速処理性を改良する技術が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、色再現性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。また、更には迅速処理性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

【0006】

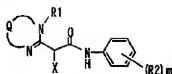
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、以下のハロゲン化銀カラー写真感光材料によって、本発明の目的が達成されることを見出した。

(1) 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、下記一般式(1)で表されるイエロー色素形成カプラーの少なくとも一種と下記一般式(A)で表されるシアン色素形成カプラーの少なくとも一種とを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0007】

【化3】

一般式(I)

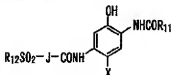


【0008】式中、Qは-N=C-N(R1)-とともに5〜7員環を形成する非金属原子群を表す。R1は置換基を表す。R2は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは水素原子または現像主薬酸化物とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【0009】

【化4】

一般式(A)



【0010】式中、R₁₁及びR₁₁は各々独立にアルキル基またはアリール基を表し、Jはアルキレン基を表し、Xは水素原子または酸化された発色現像主薬との反応により離脱しうる基を表す。

(2) 前記一般式(I)においてQが-C(R11)=C(R12)-SO₂-もしくは-C(R11)=C(R12)-CO-で表される基(R11、R12は互いに結合して-C=C-とともに5〜7員環を形成する基、もしくはそれぞれ独立に水素原子または置換基)であることを特徴とする(1)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

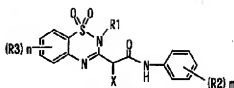
(3) 前記一般式(I)においてQが-C(R11)=C(R12)-SO₂-で表される基(R11、R12は互いに結合して-C=C-とともに5〜7員環を形成する基、もしくはそれぞれ独立に水素原子または置換基)であることを特徴とする(1)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 前記一般式(I)で表されるイエロー色素形成カプラーが下記一般式(II)で表されるイエロー色素形成カプラーであることを特徴とする(1)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】

【化5】

一般式(II)



【0012】式中、R1は置換基を表す。R2は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R3は置換基を表す。nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR3はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは水素原子または現像主薬酸化物とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

(5) 前記一般式(II)で表される色素形成カプラーにおいて、R1が置換または無置換のアシル基であることを特徴とする(4)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0013】

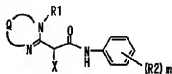
【発明の実施の形態】以下に本発明をより詳細に説明する。

(色素形成カプラー) 本発明の一般式(I)で表される化合物(本願では色素形成カプラーとも称す)を詳細に説明する。

【0014】

【化6】

一般式(I)



【0015】式中、R1は水素原子以外の置換基を表す。この置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ベンジクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ベンジクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、スルホンアミド基(アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基)、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スル

ホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アルキル、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロアール基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が挙げられる。

【0016】なお、上述の置換基はさらに置換基で置換されていてもよく、該置換基としては上述の基が挙げられる。

【0017】好ましくはR1は、置換もしくは無置換のアルキル基である。R1の炭数炭数は1以上60以下が好ましく、6以上50以下がより好ましく、11以上40以下がさらに好ましく16以上30以下が最も好ましい。R1が置換アルキル基である場合の置換基としては前述のR1の置換基として挙げた例が上げられる。また、R1のアルキル基自身の炭数炭数は1~40が好ましく、3~36がより好ましく、さらに好ましくは8~30である。この好ましい順は特に、Qには依存しないが、特に以下に述べるQがC(−R11)=C(−R12)−CO−で表される基の場合に好ましい。

【0018】好ましくはR1は、炭数炭数1以上の無置換アルキル基、もしくは2位、3位あるいは4位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であり、さらに好ましくは、炭数炭数16以上の無置換アルキル基、もしくは3位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であり、最も好ましくはC₆H₁₃基、C₆H₅基、3-ラウリルオキシプロピル基、もしくは3-(2,4-ジエチルアミルフェノキシ)プロピル基である。

【0019】一般式(I)においてQはN=C(−N(R1)−)とともには5~7員環を形成する非金属原子群を表す。好ましくは形成される5~7員環は置換もしくは無置換、単環もしくは縮合環のヘテロ環であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択される。さらに好ましくはQはC(−R11)=C(−R12)−SO₂−、もしくはC(−R11)=C(−R12)−CO−で表される基を表す(本発明においてこれらの基の表記はこれらの基で表される基の結合の向きを制御するものではない)。このうち好ましくは、QはC(−R11)=C(−R12)−SO₂−で表される基を表す。R11、R12は互いに結合してC=Cとともには5~7員環を形成する基、もしくはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。形成される5員~7員環は飽和または不飽和環であり、該環は脂環、芳香環、ヘテロ環であってもよく、例えば、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環が挙げられる。また置換基としては前述のR1の置換基として挙げた例が挙げられる。

【0020】これらの各置換基や複数の置換基が互いに

結合して形成した環は、更に置換基(前述のR1の置換基として例示した基が挙げられる)で置換されてもよい。

【0021】一般式(I)において、R2は水素原子以外の置換基を表す。この置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。好ましくはR2はハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えばメチル、イソプロピル)、アリール基(たとえばフェニル、ナフチル)、アルコキシ基(例えばメトキシ、イソプロピルオキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ)、アミノ基(例えばジメチルアミノ、モルホリノ)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)、カルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル)、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、ドソルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基である。なおR2がC(−CONH−)基に対してオルト位にある場合、好ましくはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基である。本発明においては少なくとも1つのR2がC(−CONH−)基に対してオルト位にある場合が好ましい。

【0022】一般式(I)において、mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。mは好ましくは0~3であり、0~2がより好ましく、1~2がさらに好ましく、2である場合が最も好ましい。

【0023】一般式(I)においてXは水素原子または現像主薬酸化物とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。Xが現像主薬酸化物とのカップリング反応により離脱可能な基である場合の例としては窒素原子で離脱する基、炭素原子で離脱する基、イオウ原子で離脱する基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子)などが挙げられる。窒素原子で離脱する基としては、ヘテロ環基(好ましくは5~7員の置換もしくは無置換、飽和もしくは不飽和、芳香族(本題では4n+2個の環状共役電子を有するものを意味する)もしくは非芳香族、単環もしくは縮合環のヘテロ環基であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択され、かつ窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかのヘテロ原子を少なくとも一つ有する5もしくは

は6員のヘテロ環基)であり、例えばスクシンイミド、マレインイミド、フタルイミド、ジグリコールイミド、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、インドール、ベンゾピラゾール、ベンツイミダゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン-2, 4-ジオン、オキサゾリジン-2, 4-ジオン、チアゾリジン-2-オン、ベンツイミダゾリン-2-オン、ベンゾオキサゾリン-2-オン、ベンゾチアゾリン-2-オン、2-ピロリジン-5-オン、2-イミダゾリン-5-オン、インドリン-2, 3-ジオン、2, 6-ジオキサピリンバラバラン酸、1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、2-ピリドン、4-ピリドン、2-ピリミドン、6-ピリダゾン、2-ピラゾン、2-アミノ-1, 3, 4-チアゾリジン-4-オン)、カルボナミド基(例えばアセタミド、トリフルオロアセタミド)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、アリールアゾ基(例えばフェニルアゾ、ナフチルアゾ)、カルバモイルアミノ基(例えばN-メチルカルバモイルアミノ)などが挙げられる。

【0024】窒素原子で離脱する基のうち、好ましいものはヘテロ環基であり、さらに好ましいものは、環構成原子として窒素原子を1, 2, 3または4個有する芳香族ヘテロ環基、または下記一般式(L)で表されるヘテロ環基である。

【0025】

【化7】

一般式(L)



【0026】式中、Lは-NC(=O)-と共に5~6員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基を表す。これらの例示は上記ヘテロ環基の説明の中で挙げており、これらが更に好ましい。なかでも、Lは5員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基が好ましい。

【0027】酸素原子で離脱する基としては、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、1-ナフトキシ)、ヘテロ環オキシ基(例えばピリジリオキシ、ピラゾリオキシ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシ基(例えばメトキシ、ドデシルオキシ)、カルバモイルオキシ基(例えばN, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルバモイルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えばフェノキシカルボニルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ

基(例えばベンゼンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)などが挙げられる。酸素原子で離脱する基のうち、好ましいものはアリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基である。

【0028】イオウ原子で離脱する基としては、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)、ヘテロ環チオ基(例えばテトラゾリルチオ、1, 3, 4-チアアゾリルチオ、1, 3, 4-オキサゾリルチオ、ベンツイミダゾリルチオ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、オクチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アルキルスルフィニル基(例えばメタンスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばベンゼンスルフィニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル)などが挙げられる。イオウ原子で離脱する基のうち、好ましいものはアリールチオ基、ヘテロ環チオ基であり、ヘテロ環チオ基がより好ましい。

【0029】Xは置換基により置換されていてもよく、Xを置換する置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。Xは、現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱する基が好ましく、このような離脱基の中でも、好ましくは窒素原子で離脱する基、酸素原子で離脱する基、イオウ原子で離脱する基であり、より好ましくは窒素原子で離脱する基であり、更に好ましくは、窒素原子で離脱する基で述べた好ましい基の順に好ましい。Xの好ましい基をさらに説明すると、窒素原子で離脱する基が好ましいが、窒素原子を少なくとも2個(好ましくは2個)有する芳香族ヘテロ環基(好ましくは5員環の芳香族ヘテロ環基で、置換基を有してもよいピラゾール基など)または前記一般式(L)で表される基が特に好ましい。

【0030】またXは写真性有用基であってもよい。この写真性有用基としては、現像抑制剤、脱膜促進剤、レドックス化合物、色素、カプラー等、あるいはこれらの前駆体が挙げられる。なお、本発明においては、好ましくは上記のような写真性有用基でない方が好ましい。

【0031】カプラーを感光材料中で不動化するために、Q、R1、X、あるいはR2の少なくとも1つは置換基を含めた総炭素数が8以上50以下であることが好ましく、より好ましくは総炭素数が10以上40以下である。

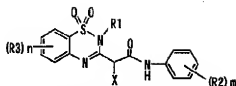
【0032】本発明の一般式(I)で表される化合物のうち、好ましい化合物を下記一般式(II)で表すことができる。以下に本発明の一般式(II)で表される化合物(本願では色素形成カプラーとも称す)を詳細に説明する。

【0033】

【化8】

一般式 (II)

9



【0034】一般式 (II) において、R1、R2、m、Xは一般式 (I) において述べたものと同一ものを表し、好ましい範囲も同様である。

【0035】一般式 (II) において、R3は置換基を表す。この置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。好ましくはR3はハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルキル基（例えばメチル、イソプロピル）、アリール基（たとえばフェニル、ナフチル）、アルコキシ基（例えばメトキシ、イソプロピルオキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アシルオキシ基（例えばアセチルオキシ）、アミノ基（例えばジメチルアミノ、モルホリノ）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド）、スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、カルバモイル基（例えば、N-メチルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えばN-メチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル）、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル）、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基である。nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR3はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

【0036】本発明において一般式 (I) もしくは一般式 (II) で表されるカブラーのうち、好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なおカップリング位の水素原子（Xが置換する炭素原子上の水素原子）が、カップリング位に結合したC=N部の窒素原子（環構成している、R1が結合していない窒素原子）上に移動した互変異性体も本発明に含まれることとする。

【0037】

【化9】

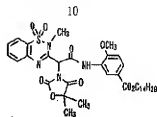
10

20

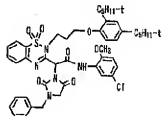
30

40

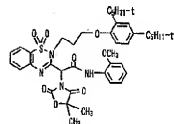
(1)



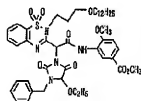
(2)



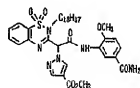
(3)



(4)



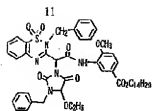
(5)



【0038】

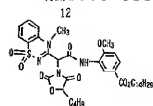
【化10】

(6)

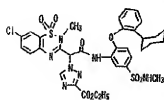


(7)

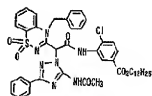
(11)



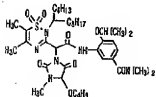
(7)



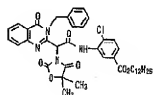
(12)



(8)

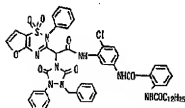


(13)

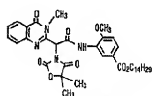


20

(9)

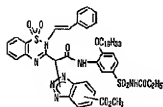


(14)

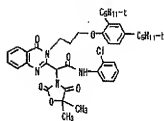


30

(10)



(15)



[0039]

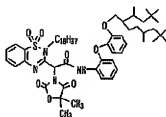
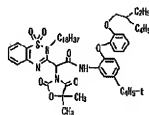
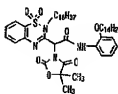
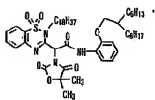
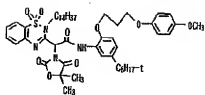
[化11]

[0040]

[化12]

(9)

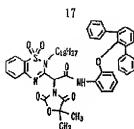
15



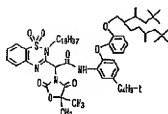
【0042】

【化1-4】

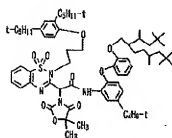
(26)



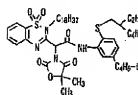
(27)



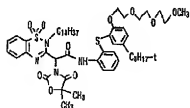
(28)



(29)



(30)



【0043】

【化15】

(10)

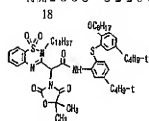
10

20

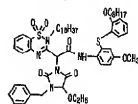
30

40

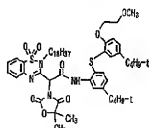
(31)



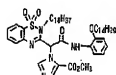
(32)



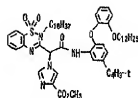
(33)



(34)



(35)

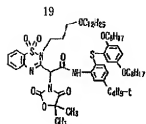


【0044】

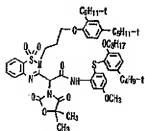
【化16】

特開2003-322931

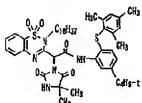
(36)



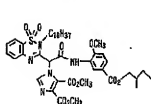
(37)



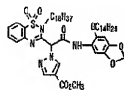
(38)



(39)



(40)



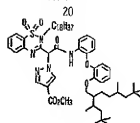
[0045]

[化17]

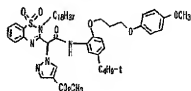
(11)

特開2003-322931

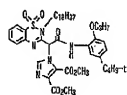
(41)



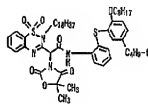
10 (42)



(43)

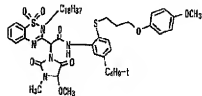


(44)



30

(45)



[0046]

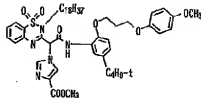
[化18]

(12)

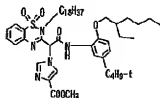
21

22

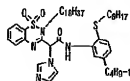
(46)



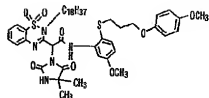
(47)



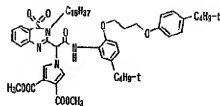
(48)



(49)



(50)



【0047】なお、以降の説明において、以上に示された例示化合物（色素形成カプラーとも称す）を引用する場合、それぞれの例示化合物に付された括弧書きの番号（x）を用いて、「カプラー（x）」と表示することとする。

【0048】以下に上記一般式（1）もしくは一般式

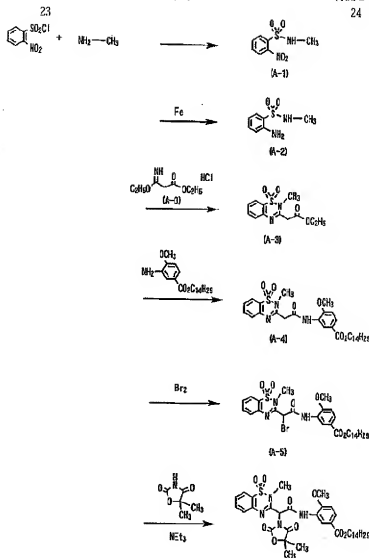
（11）で表される化合物の具体的な合成例を示す。

【0049】合成例1：カプラー（1）の合成
カプラー（1）は、下記に示すルートにより合成した。

【0050】

【化19】

40



カプラー (1)

【051】40%メチルアミン水溶液38.8gとアセニトリル200mlの溶液に、氷冷下0.3gのトペンゼンスルホニルクロライドF44.3gを少量ずつ攪拌しながら添加した。系の温度を室温まで昇温させ、さらに1時間攪拌した。生成した水を加えて分液し、有機層を希硫酸、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析して28.6gの化合物(A-1)を得た。

【0052】還元鉄4.4g、塩化アンモニウム4.5gをイソプロパノール270ml、水45mlに分散し、1時間加熱還流した。これに化合物(A-1)2.5g、9gを少量ずつ攪拌しながら添加した。さらに1時間加熱還流した後、セライトを通して吸引ろ過した。濾液に酢酸ニトリル、水を加えて分液し、有機層を銅イオン溶液で洗浄した。

水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物(A-2)の油状物21.5gを得た。

【0053】化合物(A-2) 18.9g、イミノエーテル(A-3)の塩酸塩39.1g、エチルアルコール200mlの溶液を加熱回流下1日攪拌した。更にイミノエーテルの塩酸塩19.2gを加え加熱回流下さらに1日攪拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希硫酸、飽和食塩水で洗浄した。有機層を水相硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析して21.0gの化合物(A-3)を得た。

【0054】化合物(A-3) 5.6g、2-メトキシ-5-テトラデシルオキシカルボニルアニリン7.2g、m-ジクロルベンゼン20mlの溶液を加熱還流下

6時間撹拌した。冷却後ヘキサンを加えて晶析して8.8gの化合物(A-4)を得た。

【0055】化合物(A-4)5.4gの塩化メチレン110mlの溶液に、氷冷下、臭素0.45mlの塩化メチレン溶液10mlを滴下した。室温にて30分撹拌した後、塩化メチレン、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物(A-5)の粗製物を得た。

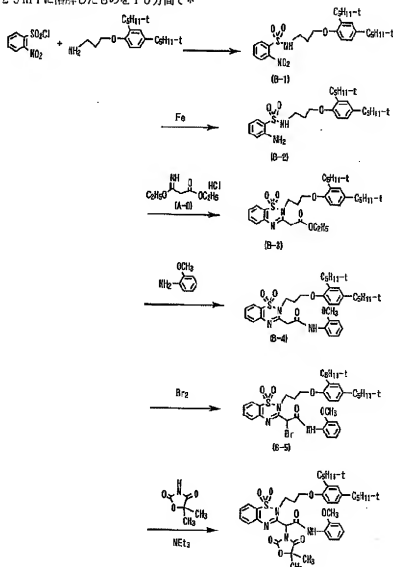
【0056】5.5-ジメチルオキサゾリジン-2,4-ジオン3.5g、トリエチルアミン3.8mlをN, N-ジメチルアセトアミド110mlに溶解し、これに室温下、先に合成した化合物(A-5)の粗製物すべてをアセトニトリル25mlに溶解したものを10分間*
10

* 滴下し、室温にて2時間撹拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を0.1規定水酸化カリウム水溶液、希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、アセトン、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析してカプラー(1)4.7gを得た。

【0057】合成例2:カプラー(3)の合成
カプラー(3)は、下記に示すルートにより合成した。

【0058】

【化20】



カプラー (3)

【0059】3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピルアミン438g、トリエチルアミン210

27

m l、アセトニトリル 1 l の溶液に、氷冷下オルトニトロベンゼンスルホンクロライド 3.3 g を少量ずつ攪拌しながら添加した。系の温度を室温まで昇温させ、さらに 1 時間攪拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析して 58.8 g の化合物 (B-1) を得た。

【0060】還元鉄 84.0 g、塩化アンモニウム 8.4 g をイソプロパノール 540 ml、水 90 ml に分散し、1 時間加熱還流した。これに化合物 (B-1) 11.9 g を少量ずつ攪拌しながら添加した。さらに 2 時間加熱還流した後、セライトを通して吸引ろ過した。濾液に酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物 (B-2) の結状物 11.1 g を得た。

【0061】化合物 (B-2) 11.1 g、イミノエーテル (A-U) の塩酸塩 68.4 g、エチルアルコール 150 ml の溶液を加熱還流下 1 時間攪拌した。更にイミノエーテルの塩酸塩 4.9 g を加え加熱還流下さらに 30 分攪拌した。冷却後吸引ろ過し、濾液に p-キシレン 100 ml を加え、エタノールを密栓しながら 4 時間加熱還流した。反応液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、メタノールから晶析して 9.3.1 g の化合物 (B-3) を得た。

【0062】化合物 (B-3) 40.7 g、2-メトキシアニリン 18.5 g、p-キシレン 100 ml の溶液を加熱還流下 6 時間攪拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、油状の化合物 (B-4) 3.7.7 g を得た。

【0063】化合物 (B-4) 2.4.8 g の塩化メチレン 400 ml の溶液に、氷冷下、臭素 2.1 ml の塩化メチレン溶液 35 ml を滴下した。氷冷下 30 分攪拌した後、塩化メチレン、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物 (B-5) の粗製物を得た。

【0064】5.5-ジメチルオキサゾリジン-2,4-ジオン 15.5 g、トリエチルアミン 16.8 ml を N,N-ジメチルアセトアミド 200 ml に溶解し、これに室温下、先に合成した化合物 (B-5) の粗製物すべてをアセトニトリル 40 ml に溶解したものを 10 分間で滴下し、40℃で昇温して 30 分攪拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を 0.1 規定水酸化カリウム水溶液、希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去

28

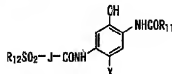
した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、アセトン、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析してカプラー (3) 2.3.4 g を得た。

【0065】次に、本発明で使用される一般式 (A) で表されるシアンカプラーについて説明する。

【0066】

【化 21】

一般式 (A)



【0067】一般式 (A) において、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立にアルキル基またはアリール基を表し、 J はアルキレン基を表し、 X は水素原子または酸化された発色現像主薬との反応により離脱しうる基を表す。一般式

(A) において、 R_{11} 及び R_{12} で表されるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、 R_{11} 及び R_{12} で表されるアリール基としては、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これらフェニル基、ナフチル基の置換基としては、例えば、1~4 個のハロゲン原子、シアノ基、カルボニル基、カルボキサミド基、スルホキサミド基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基が挙げられる。

【0068】一般式 (A) において、 R_{11} で表されるアルキル基またはアリール基の中で好ましいものは、4-ブタフルオロプロピル基、4-クロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、4-シアノフェニル基、3-クロロ 4-シアノフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-カルボンアミドフェニル基、4-スルホキサミドフェニル基及びアルキルスルホニルフェニル基である。

【0069】一般式 (A) において、 R_{12} で表されるアルキル基またはアリール基の中で好ましいものはアリール基であり、特に置換基を有するフェニル基が好ましい。

【0070】 R_{12} で表されるアリール基の置換基としては、アルキル基 (例えば、メチル、t-ブチル、ドデシル、ペンタデシルまたはオクタデシル)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ、t-ブトキシ、テトラデシルオキシ)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、4-ドデシルフェノキシ)、アルキルもしくはアリールアルシロキシ基 (例えば、アセトキシ、ドデカノイルオキシ)、アルキルもしくはアリールアルシロアミノ基 (例えば、アセトアミド、ベンゾアミ

ド、ヘキサデカンアミド)、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基(例えば、メチルスルホニルオキシ、ドデシルスルホニルオキシ、4-メチルフェニルスルホニルオキシ)、アルキルもしくはアリールスルファモイルアミノ基(例えば、N-ブチルスルファモイルアミノ、N-4-ブチルフェニルスルファモイルアミノ)、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、4-クロロフェニルスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド、フェニルウレイド)、アルコキシカルボニルまたはアリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ)、カルバモイル基(例えば、N-ブチルカルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル)、またはパーフルオロアルキル基(例えば、トリフルオロメチル、ヘプタフルオロプロピル)が挙げられる。これら R_{11} で表されるアリール基の置換基の中で好ましいものは、炭素数 1~30、さらに好ましくは炭素数 8~20 のアルキル基またはアルコキシ基である。

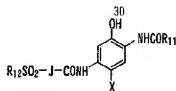
【0071】一般式(A)において、J で表されるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数 1~10 の直鎖もしくは分岐を有するアルキレン基が挙げられ、炭素数 2~4 のアルキレン基が特に好ましい。

【0072】一般式(A)において、X で表される酸化された発色現像主薬との反応により離脱しうる基としては、ハロゲン原子、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロサイクリルオキシ、スルホニルオキシ、アシルオキシ、アシル、ヘテロサイクリル、スルホンアミド、ヘテロサイクリルチオ、ベンゾチアゾリル、ホスホニルオキシ、アルキルチオ、アリールチオおよびアリールアゾの各基が挙げられる。これらの離脱基の中で好ましいものはハロゲン原子、アルコキシ基およびアリールオキシ基であり、ハロゲン原子が最も好ましい。

【0073】以下に本発明の一般式(A)で表されるシアンカブラーの具体的な化合物例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0074】

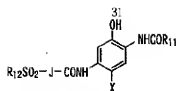
【化22】



カブラー	R_{11}	R_{12}	J	X
C-1	1	18	32	H
C-2	2	20	31	Cl
C-3	3	17	33	H
C-4	4	19	32	Cl
C-5	5	19	35	Cl
C-6	6	22	34	Cl
C-7	7	18	29	Cl
C-8	8	21	30	H
C-9	9	18	36	Cl
C-10	10	19	28	Cl
C-11	11	24	36	H
C-12	12	18	32	Cl
C-13	13	23	27	H
C-14	14	19	36	Cl
C-15	15	17	33	H
C-16	25	20	31	Cl
C-17	26	16	32	Cl
C-18	27	23	35	Cl
C-19	4	17	32	Cl
C-20	4	18	32	Cl
C-21	4	19	32	Cl
C-22	4	20	32	Cl
C-23	4	21	32	Cl
C-24	4	22	32	Cl
C-25	4	23	32	Cl
C-26	4	24	32	Cl
C-27	4	16	33	Cl
C-28	8	21	30	Cl

【0075】

【化23】



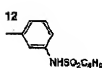
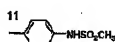
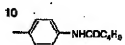
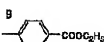
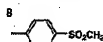
* 【0076】

【化24】

カブラー	R ₁₁	R ₁₂	J	X
O-28	9	18	30	Cl
O-30	10	18	28	Cl
O-31	11	18	38	Cl
O-32	13	20	32	Cl
O-35	14	18	32	Cl
O-34	7	23	32	Cl
O-35	2	18	32	Cl
O-36	12	17	32	Cl
O-37	8	24	32	Cl
O-38	15	18	32	Cl
O-39	3	22	32	Cl
O-40	6	19	32	Cl
O-41	9	17	32	Cl
O-42	1	21	32	Cl
O-43	10	15	32	Cl
O-44	5	20	32	Cl
O-45	14	24	32	Cl
O-46	4	16	32	40
O-47	4	16	32	41
O-48	4	16	32	42
O-49	5	18	35	43
O-50	6	22	34	44
O-51	7	18	29	45
O-52	12	18	32	40
O-53	13	23	37	42
O-54	14	19	39	44
O-55	4	46	32	Cl

10

20

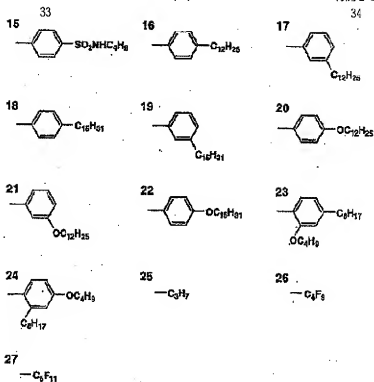


【0077】

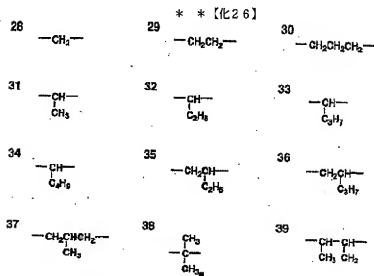
【化25】

(18)

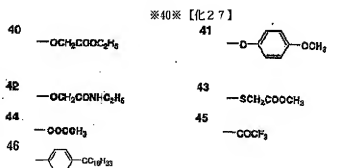
特開 2003-322931



【0078】



【0079】



※40※ 【化27】

【0080】本発明のハロゲン化銀写真感光材料において、前記一般式 (I) もしくは (II) で表されるカプラー、並びに一般式 (A) で表されるカプラーは、ハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-1} ~ 1 モル添加するのが好ましく、 2×10^{-5} ~ 3×10^{-1} モル添加するのがより好ましい。

【0081】以下に、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料 (以下、単に「感光材料」という場合がある) について詳細に説明する。

【0082】本発明においてハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤と、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤と、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤とをそれぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が好ましく用いられる。本発明において、前記イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤はマゼンタ発色層として及び前記シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤はシアン発色層として機能する。該イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光 (例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光) に対して、感光性を有しているのが好ましい。

【0083】本発明の感光材料は、前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外に、感光性のない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層有するのが好ましい。例えば、後述の親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層などが挙げられる。

【0084】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙、映画用カラーネガ、映画用カラーポジ、ディスプレイ感光材料、カラーブルー (特にデジタルカラーブルー) 感光材料等を用いることができる。

【0085】本発明においては、直接露光用にい用いられる感光材料、カラー印画紙 (カラーペーパー)、ディスプレイ感光材料、カラーブルー、カラー反転フィルム (カラーリバーサル)、カラー反転印画紙、映画用カラーポジで好ましく適用される。なかでも、カラー印画紙やカラー反転フィルムが好ましい。本発明が、カラーペーパーに適用される場合は、特開平 11-71099 号に記載の感光材料等が好ましく、特に特開平 11-71099 号の段落番号 0071 ~ 0087 の記載は本願の明細書の一部としてそのまま取り込まれる。本発明が、カラーネガフィルムに適用される場合は、特開平 11-30596 号の明細書の段落番号 0115 ~ 0217 の記載が好ましく適用され、本願の明細書の一部として取

り込まれる。本発明が、カラー反転フィルムに適用される場合は、特開 2001-142181 号に記載の感光材料に好ましく、該明細書の段落番号 0164 ~ 0188 の記載および特開平 11-84601 号の明細書の段落番号 0018 ~ 0021 の記載が好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。

【0086】以下に本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀感光材料に関して詳細に述べる。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子は、好ましくは実質的に {100} 面を持つ立方体または 14 面体の結晶粒子 (これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい) または 8 面体の結晶粒子、または全投影面積の 50% 以上が {100} 面または {111} 面からなるアスペクト比 2 以上の平板状粒子が好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体または {100} 面を主平面とする平板状粒子または {111} 面を主平面とする平板状粒子が好ましく適用される。

【0087】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩 (沃) 臭化銀乳剤等が用いられるが、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率が 90 モル% 以上の塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、または塩臭沃化銀乳剤が好ましく、更に塩化銀含有率が 98 モル% 以上の塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、または塩臭沃化銀乳剤が好ましい。このようなハロゲン化銀乳剤の中でも、ハロゲン化銀粒子のシェル部分に、全銀モルあたり 0.01 ~ 0.50 モル%、より好ましくは 0.05 ~ 0.40 モル% の沃塩化銀相を有するものも高感度が得られ、高感度露光適性に優れるため好ましい。また、ハロゲン化銀粒子の表面に全銀モルあたり 0.2 ~ 5 モル%、より好ましくは 0.5 ~ 3 モル% の臭化銀相を有するものが、高感度が得られ、しかも写真性能の安定化が図れることから特に好ましい。

【0088】本発明の乳剤は、沃化銀を含有することが好ましい。沃化銀イオンの導入は、沃化銀塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて沃化銀塩溶液を添加しても良い。後者の場合は、沃化銀塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、またはヨウ化銀塩と高塩化物塩の混合溶液として添加しても良い。沃化銀塩は、アルカリもしくはアルカリ土類沃化銀塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第 5,389,508 号明細書に記載される有機分子から沃化銀イオンを閉鎖させることで沃化銀を導入することもできる。また別の沃化銀イオン源として、微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0089】沃化銀塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行っても良く、またある一定期間かけて行っても良い。高塩化物乳剤への沃化銀イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化

物イオンの導入は、乳剤粒子のより内側に行うほど感度の増加が小さい。次に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは80%より外側から行うのが良い。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのが良い。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

【0090】粒子内の深さ方向への沃化物イオン濃度の分布は、エッチング/TOF-SIMS法 (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えばPhi Evans社製TRIFT II型TOF-SIMS (商品名) を用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書 二次イオン質量分析法」丸善株式会社 (1999年発行) に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤が沃化銀を含有する場合、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度増大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましい。

【0091】本発明の感光材料中の乳剤は、臭化銀局在相を有することが好ましい。本発明の乳剤が臭化銀局在相を含有する場合、臭化銀含有率が少なくとも10モル%以上の臭化銀局在相を粒子表面にエタキシャル成長させてつくることが好ましい。また、表層近傍に臭化銀含有率1モル%以上の最外層シェル部を有することが好ましい。臭化銀局在相の臭化銀含有率は、1~80モル%の範囲が好ましく、5~70モル%の範囲が最も好ましい。臭化銀局在相は、本発明におけるハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1~30モル%の銀から構成されていることが好ましく、0.3~20モル%の銀から構成されていることが更に好ましい。臭化銀局在相中には、イリジウムイオン等のVIII族金属錯イオンを含有させることが好ましい。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して 10^{-8} ~ 10^{-2} モルが好ましい。

【0092】本発明においては、ハロゲン化銀粒子を形成及び/または成長させる過程で遷移金属イオンを添加し、ハロゲン化銀粒子の内部及び/または表面に金属イオンを組み込むことが好ましい。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として

用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。この中で本発明のハロゲン化銀乳剤には、高感度相反則不軌改良の目的で、少なくとも一つの有機配位子を持つイリジウムイオンを持つことが特に好ましい。配位子として有機化合物を用いる場合、他の遷移金属の場合にも共通であるが、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および/または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属の配位原子として有する化合物であり、最も好ましくはフワン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導いた化合物もまた好ましい。特にこれらの中で、イリジウムイオンに好ましい配位子は、チアゾール配位子の中でも5メチルチアゾールが特に好ましく用いられる。

【0093】金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせが挙げられる。これらの化合物においてシアン化物イオンは中心金属を占める鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4, 4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体では錯体形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モルから 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-8} モルから 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。

【0094】またイリジウムイオンは、有機配位子だけでなく、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、中でも塩化物イオンまたは臭化物イオンを用いることが好ましい。イリジウム錯体としては、前述の有機配位子をもつもの以外に、以下の具体的化合物を用いることが出来る。 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{4-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_2(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{8-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{9-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{10-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{11-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{12-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{13-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{14-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{15-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{16-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{17-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{18-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{19-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{20-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{21-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{22-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{23-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{24-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{25-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{26-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{27-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{28-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{29-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{30-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{31-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{32-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{33-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{34-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{35-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{36-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{37-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{38-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{39-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{40-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{41-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{42-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{43-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{44-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{45-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{46-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{47-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{48-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{49-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{50-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{51-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{52-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{53-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{54-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{55-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{56-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{57-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{58-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{59-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{60-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{61-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{62-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{63-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{64-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{65-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{66-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{67-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{68-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{69-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{70-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{71-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{72-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{73-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{74-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{75-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{76-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{77-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{78-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{79-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{80-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{81-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{82-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{83-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{84-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{85-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{86-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{87-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{88-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{89-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{90-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{91-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{92-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{93-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{94-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{95-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{96-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{97-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{98-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{99-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{100-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{101-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{102-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{103-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{104-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{105-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{106-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{107-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{108-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{109-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{110-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{111-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{112-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{113-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{114-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{115-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{116-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{117-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{118-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{119-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{120-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{121-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{122-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{123-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{124-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{125-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{126-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{127-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{128-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{129-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{130-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{131-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{132-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{133-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{134-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{135-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{136-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{137-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{138-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{139-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{140-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{141-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{142-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{143-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{144-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{145-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{146-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{147-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{148-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{149-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{150-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{151-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{152-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{153-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{154-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{155-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{156-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{157-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{158-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{159-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{160-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{161-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{162-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{163-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{164-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{165-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{166-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{167-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{168-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{169-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{170-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{171-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{172-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{173-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{174-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{175-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{176-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{177-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{178-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{179-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{180-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{181-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{182-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{183-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{184-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{185-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{186-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{187-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{188-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{189-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{190-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{191-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{192-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{193-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{194-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{195-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{196-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{197-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{198-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{199-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{200-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{201-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{202-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{203-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{204-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{205-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{206-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{207-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{208-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{209-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{210-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{211-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{212-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{213-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{214-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{215-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{216-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{217-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{218-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{219-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{220-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{221-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{222-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{223-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{224-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{225-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{226-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{227-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{228-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{229-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{230-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{231-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{232-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{233-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{234-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{235-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{236-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{237-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{238-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{239-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{240-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{241-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{242-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{243-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{244-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{245-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{246-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{247-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{248-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{249-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{250-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{251-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{252-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{253-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{254-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{255-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{256-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{257-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{258-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{259-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{260-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{261-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{262-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{263-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{264-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{265-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{266-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{267-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{268-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{269-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{270-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{271-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{272-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{273-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{274-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{275-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{276-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{277-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{278-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{279-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{280-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{281-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{282-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{283-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{284-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{285-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{286-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{287-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{288-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{289-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{290-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{291-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{292-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{293-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{294-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{295-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{296-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{297-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{298-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{299-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{300-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{301-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{302-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{303-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{304-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{305-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{306-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{307-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{308-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{309-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{310-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{311-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{312-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{313-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{314-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{315-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{316-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{317-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{318-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{319-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{320-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{321-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{322-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{323-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{324-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{325-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{326-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{327-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{328-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{329-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{330-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{331-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{332-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{333-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{334-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{335-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{336-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{337-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{338-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{339-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{340-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{341-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{342-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{343-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{344-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{345-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{346-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{347-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{348-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{349-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{350-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{351-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{352-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{$

$[\text{IrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{IrBr}_6]^{3-}$, $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{IrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$, $[\text{IrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$, $[\text{IrBr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5-}$ および $[\text{IrBr}_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$ である。

【0095】これらのイリジウム錯体は粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-8} モル添加することが好ましく、 1×10^{-10} モルから 1×10^{-8} モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、または、ペンタクロロアセチル錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-8} モル添加することが好ましく、より好ましくは 1×10^{-10} モルから 1×10^{-8} モル添加することである。

【0096】本発明において上記の錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀錯体を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀錯体内に組み込むが好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせるハロゲン化銀錯体内へ含有することも好ましい。

【0097】これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米園特許第5、252、451号および同第5、256、530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熱成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせることも出来、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んだりもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はなく、塩化銀層、塩化銀膜、臭化銀層、臭化銀膜、臭化銀層、臭化銀膜に何れに錯体を含有させることも好ましい。

【0098】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は、 $0.01 \mu\text{m}$ — $2 \mu\text{m}$ が好ましい。また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したものの）20%以下、望ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチ

ュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することでも好ましく行われる。

【0099】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開第2-215272号公報明細書の第39頁〜第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にEP0447647号に記載された5-アリアルアミノ-1, 2, 3, 4-アトリアゾール化合物（感光アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0100】また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号に記載のヒドロキシル基誘導体、特開平11-327094号に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基もしくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有する環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号0036〜0071は本報の明細書に取り込むことができる。）、特開平11-143011号に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸およびこれらの塩など）、特開平11-102045号の一般式（I）〜（II）で表される水溶性還元剤は本発明においても好ましく使用される。

【0101】分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明の感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds—Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げる事ができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開第2-215272号公報の第2頁右上欄—第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0102】これらの分光増感色素の添加量は場合に依りて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モルあたり0.5

41

$\times 10^{-4}$ モル $\sim 1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。
更に好ましくは、 1.0×10^{-2} モル $\sim 5.0 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

【0103】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫酸化合物の添加に代表される硫酸増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感を単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のもの好ましく用いられる。このうち、特に、金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

【0104】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(Ⅰ)錯体及び有機配位子を有する金(Ⅰ)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(Ⅰ)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(Ⅰ)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(Ⅰ)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることが好ましい。

【0105】有機配位子を有する金(Ⅰ)化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金(Ⅰ)メソイオン複素環状、例えば四フ化硼酸金(Ⅰ)ビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート)、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金(Ⅰ)錯体、例えばカリウムビス(1-[3-(2-メチルホテートベンザミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩)オレート(Ⅰ)5水和物、特開平4-268550号に記載の錯体化合物アニオンが配位した金(Ⅰ)化合物、例えば、ビス(1-メチルヒダントイナート)金(Ⅰ)ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。また、米国特許第3,503,749号に記載されている金(Ⅰ)チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5,620,841号、同第5,912,112号、同第5,620,841号、同第5,939,245号、同第5,912,111号に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。

【0106】また、コロイド状態の金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure, 37154)、ソリッド ステート イオニクス(Solid State Ionics)第79巻、60-66頁、

42

1995年刊、Compt. Rend. Hebt. Sciences Acad. Sci. Sect. B 第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。コロイド状態の金としてさまざまなサイズのものを利用でき、粒径50nm以下のものを用いることができる。添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。本発明においては、金増感を更に他の増感法、例えば硫酸増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0107】本発明に係る感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0337490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(中でもオキソノール染料、シアニン染料)を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号、同5-127325号、同5-216185号に記載された水溶性染料が好ましい。

【0108】本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理脱色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同様の色に発色する乳剤層の下層(支持体側)に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て層々に設置することも、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色層を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射率は、露光に使用する波長域(通常のプリンター露光においては400nm \sim 700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長)において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0109】着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-79313号頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239344号に記載

載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、たとえば、少なくとも pH 6 以下では実質的に水不溶性であるが、少なくとも pH 8 以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平 2-308244 号の第 4~13 頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平 2-84637 号の第 18~26 頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第 2,688,601 号、同第 3,459,563 号に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0110】本発明をカラー印刷紙に適用する場合は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも 1 層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

【0111】本発明の感光材料において、イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、該イエローカプラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現象促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B11x 退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含

有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は 2 層又は 3 層からなることもよい。例えば、特開平 4-75055 号、同 9-114035 号、同 10-246940 号、米国特許第 5,576,159 号等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0112】本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（露光装置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭 62-215272 号、特開平 2-33144 号、欧州特許 EP 0,355,660 A2 号に記載されているもの、特に欧州特許 EP 0,355,660 A2 号に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平 5-34889 号、同 4-359249 号、同 4-313753 号、同 4-270344 号、同 5-66527 号、同 4-34548 号、同 4-145433 号、同 2-854 号、同 1-158431 号、同 2-90145 号、同 3-194539 号、同 2-93641 号、欧州特許公開第 0520457 A2 号等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0113】本発明に用いられる支持体として反射型支持体、透明支持体等が挙げられる。特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーパされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色剤）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜 pH などについては、下記表に示す公報の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0114】

【表 1】

表 1

要素	特開平7-10448号	特開平7-7772号	特開平7-30185号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄18行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄28行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄55行目～ 74欄16行目	第44欄36行目～ 46欄25行目	第77欄48行目～ 80欄24行目
異種金属イオン源	第34欄15行目～ 同欄44行目	第46欄10行目～ 47欄5行目	第90欄30行目～ 91欄20行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄28行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にカルバモイル置換 化合物)
化学増感剤 (化学増感剤)	第74欄46行目～ 75欄2行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感剤 (分光増感剤)	第75欄18行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄8行目	第81欄27行目～ 82欄48行目
シアンカブラー	第12欄20行目～ 38欄48行目	第82欄50行目～ 第83欄13行目	第88欄46行目～ 89欄18行目
イエローカブラー	第97欄40行目～ 88欄3行目	第83欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカブラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第83欄3行目～ 84欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第89欄25行目～ 同欄48行目
カブラーの 酸化分解剤	第71欄3行目～ 72欄11行目	第81欄38行目～ 同欄49行目	第87欄30行目～ 同欄48行目
色素染料性金属染料 (スチレン誘導体)	第38欄50行目～ 73欄4行目	第81欄50行目～ 82欄48行目	第87欄48行目～ 88欄48行目
強色防止剤	第70欄10行目～ 71欄7行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄4行目	第77欄14行目～ 18欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン層	第76欄42行目～ 同欄45行目	第51欄15行目～ 同欄27行目	第83欄13行目～ 同欄29行目
感光性層形成 剤	第36欄11行目～ 同欄29行目	第44欄25行目～ 同欄33行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感光性層形成 剤のpH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
定着露光	第78欄6行目～ 79欄41行目	第48欄7行目～ 50欄24行目	第82欄48行目～ 83欄12行目
現像液中の濃度	第86欄19行目～ 89欄22行目		

【0115】本発明において併用することができるシアンカブラー、イエローカブラーや、本発明において使用することができるマゼンタカブラーとしては、その他、特開昭62-215272号の第91頁上欄4行目～121頁上欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右上欄14行目～18頁上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁下欄11行目やEP0355, 660A2号の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカブラーも有用である。また、本発明はWO98/33760号の一般式 (II) 及び (II')、特開平10-221825号の一般式 (D) で表される化合物を添加してもよく、好ましい。【0116】本発明の一般式 (A) で表わされるカブラーは単独で使用しても併用してもよく、併用してもよいシアン色素形成カブラー (単に、「シアンカブラー」という場合がある) としては、ピロロトリアゾール系カブラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号の一般式 (I) 又は (II) で表されるカブラー及び特開平6-347960号の一般式 (I) で表されるカブラー

並びにこれらの公報に記載されている例示カブラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカブラーも好ましく、例えば、特開平10-333297号に記載の一般式 (ADF) で表されるシアンカブラーが好ましい。上記以外のシアンカブラーとしては、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカブラー、米国特許第4, 873, 183号、同第4, 916, 051号に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピロロアゾール型シアンカブラー、特に、特開平8-171185号、同8-311360号、同8-339060号に記載の6位にカルバモイル基を有するピロロアゾール型シアンカブラーも好ましい。【0117】また、特開平2-33144号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカブラーの他に、欧州特許EP0333185A2号明細書に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアンカブラー (なかでも具体例として列举されたカブラー (42) の4当量カブラーに塩素置換基をもたせて2当量化したものや、カブラー (6) や (9) が特に好ましい) や特開昭64-322

60号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカブ
ラー（なかでも具体例として列举されたカブラー例3、
8、34が特に好ましい）、欧州特許E P 0 4 5 6 2 2
6 A 1号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカブ
ラー、欧州特許E P 0 4 8 4 9 0 9号に記載のピロロイ
ミダゾール型シアンカブラーを使用することもできる。

【0118】尚、これらのシアンカブラーのうち、特開
平11-282138号公報に記載の一般式(I)で表
されるピロロアゾール系シアンカブラーが特に好ま
しく、該公報の段落番号0012~0059の記載は例示
シアンカブラー(1)~(47)を含め、本願にそのま
ま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り
込まれる。

【0119】本発明に用いられるマゼンタ色素形成カ
ブラー（単に、「マゼンタカブラー」という場合がある）
としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-
ピラゾン系マゼンタカブラーやピラゾロアゾール系マ
ゼンタカブラーが用いられるが、中でも色相や画像安定
性、発色性等の点で特開昭61-65245号に記載され
たような2級又は3級アルキル基がピラゾロアゾ
ール環の2、3又は6位に直結したピラゾロアゾ
ールカブラー、特開昭61-65246号に記載されたよ
うな分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロア
ゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載された
ようなアルコキシフェニルスルホンアミドバスタ基を
持つピラゾロアゾールカブラーや欧州特許第226、8
49 A号や同第294、785 A号に記載されたような
6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラ
ゾールカブラーの使用が好ましい。特に、マゼンタ
カブラーとしては特開平8-122984号公報に記載の
一般式(M-I)で表されるピラゾロアゾールカブ
ラーが好ましく、該公報の段落番号009~0026はそ
のまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取
り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号、
同第884640号、特開2000-147725号、
特開2001-356455号等に記載の3位と6位の
両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカブ
ラーも好ましく用いられる。

【0120】また、本発明の一般式(I)または(II)
で表わされる化合物は単独で使用しても併用してもよ
く、併用してもよいエロカー色素形成カブラー（本明
細書において、単に「イエローカブラー」という場合がある）
としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特
許E P 0 4 4 7 9 6 9 A 1号明細書に記載のアルキ
基に3~5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イ
エローカブラー、欧州特許E P 0 4 8 2 5 5 2 A 1号明
細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イ
エローカブラー、欧州公開特許第953870 A 1号、同第
953871 A 1号、同第953872 A 1号、同第9
53873 A 1号、同第953874 A 1号、同第95

3875 A 1号等に記載のピロロ-2又は3-イルも
しくはインドール-2又は3-イルカルボニル骨格ア
ニリド系カブラー、米国特許第5、118、599号明細
書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセ
トアミド型イエローカブラーが好ましく用いられる。その中
でも、アシル基が1-アルキルシロプロパン-1-
カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカ
ブラー、アニリドの一方がインドリル環を構成するマロンジ
アニリド型イエローカブラーの使用が特に好ましい。こ
れらのカブラーは、単独あるいは併用することができ
る。

【0121】本発明に使用するカブラーは、前出表中記
載の高沸点有機溶媒の存在下で（又は不存在下で）ロー
ダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4、20
3、716号）に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶
媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水
溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用い
ることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマー
は、米国特許第4、857、449号明細書の第7欄~
15欄及び国産公報WO 88/00723号明細書の第1
2頁~30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げ
られる。より好ましくはメタクリレート系あるいはア
クリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリ
マーの使用が色相安定性等の上で好ましい。

【0122】本発明においては公知の着色防止剤を用い
ることができるが、その中でも以下に挙げる公報に記載
のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号
に記載の高分子量のレドックス化合物、WO 98/33
760号、米国特許第4、923、787号等に記載の
フェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-2496
37号、特開平10-282615号及び独国特許第1
9629142 A 1号等に記載のホウイタケ菌を用い
ることができる。また、特に調液のpHを上げ、現
像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786
A 1号、欧州特許第39623 A 1号、欧州特許第8
42975 A 1号、独国特許19806846 A 1号及び
仏国特許第2760460 A 1号等に記載のレドク
ス化合物を用いることも好ましい。

【0123】本発明においては紫外線吸収剤としてモル
吸光係数の高いトリアジン骨格を有する化合物を用いる
ことが好ましく、例えば、以下の公報に記載の化合物を
用いることができる。これらは、感光性層又は及び非
感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3
335号、同55-152776号、特開平5-197
074号、同5-232630号、同5-307232
号、同6-211813号、同8-53427号、同8
-234364号、同8-239368号、同9-31
067号、同10-115898号、同10-1475
77号、同10-182621号、独国特許第1973
9797 A 号、欧州特許第711804 A 号及び特表平

8-501291号等に記載されている化合物を使用できる。

【0124】本発明に係る感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることができるが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5 ppm以下、更に好ましくは3 ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20 mg/m²以下、更に好ましくは10 mg/m²以下、最も好ましくは5 mg/m²以下である。

【0125】本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種微菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0〜7.0が好ましく、より好ましくは4.0〜6.5である。

【0126】本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用してもかまわないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ である。

【0127】本発明の感光材料は、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線(CRT)を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便かつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体がいられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0128】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極管型複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させるとよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法(面順次露光)を探るとよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0129】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源(SHG)等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源(SHG)を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0130】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400 dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-5} 秒以下である。

【0131】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることによって好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10-33253号に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平11-8619号並びに特開平10-202950号に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号に記載の画像診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特開平10-159187号に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【0132】本発明に適用できる好ましい走査露光方式

については、前記の表に提示した公報に詳しく記載されている。

【0133】本発明の感光材料をプリンター露光する際、米岡特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルタを用いることが好ましい。これによって光色色取り除かれ、色再現性が著しく向上する。本発明においては、欧州特許EP0789270A1や同EP0789480A1号に記載のようにより、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写増強を施しても構わない。

【0134】本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号の第26頁右欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号の第5頁左上欄17行目～18頁右欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保固剤としては、前記の表に提示した公報に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0135】本発明は迅速処理適性を有する感光材料にも好ましく適用される。迅速処理を行う場合には、発色現像時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下6秒以上、より好ましくは30秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下、より好ましくは30秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは150秒以下、更に好ましくは130秒以下6秒以上である。尚、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ、次の処理工程の漂白定着液に向けて空気中を搬送される時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定化液に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0136】本発明の感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬

又はその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-152693号、同9-211814号、同9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0137】また、感光材料の塗布量を低減し、遊離化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、同9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。前記アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗又は安定化液の処理素材や処理方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0138】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白/定着液）、水洗及び安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャー・item 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0139】

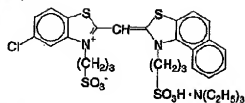
【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

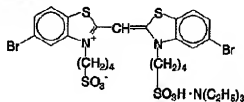
【0140】（青感増光剤Aの調製）塩化銀98.9モル% 臭化銀1モル% 硫化銀0.1モル%のハロゲン組成からなる、平均辺長0.70 μ m、辺長の変動係数8%のハロゲン化銀立方体粒子を形成した。分光増感色素1および2をそれぞれ2.5 $\times 10^{-4}$ モル/A μ gモルと2.0 $\times 10^{-1}$ モル/A μ gモル添加した。粒子形成に際しては、K₃IrCl₆・(H₂O)、K₄Ru(CN)₆、K₄Fe(CN)₆、チオスルホン酸化合物-1、チオ硫酸ナトリウム、金増感剤-1、及びメルカプト化合物-1、2を最少量用いた。このようにして高感増光剤A-1を作製した。同様に、平均辺長0.55 μ m、辺長の変動係数9%の立方体粒子を形成した。分光増感ならびに化学増感は、比表面積を合わせた補正（辺長比0.7/0.5=1.27倍）を用いた量で実施し、低感度増光剤A-2を作成した。

【0141】

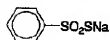
【化28】

53
分光増感色素-1

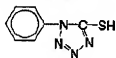
分光増感色素-2



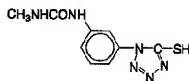
チオスルホン酸化合物-1



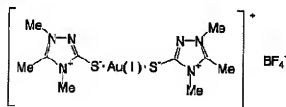
メルカプト化合物-1



メルカプト化合物-2



金増感剤-1

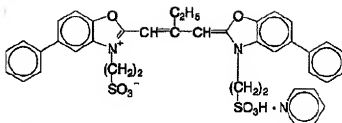


【0142】(緑感増用乳剤Cの調製)前記乳剤A-1 40 を作成した。
と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記
のごとく変える以外は、乳剤A-1、2の調製条件と同
様にして緑感作用高感剤乳剤C-1、低感剤乳剤C-2

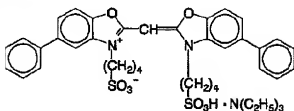
【0143】

【化29】

(増感色素D)

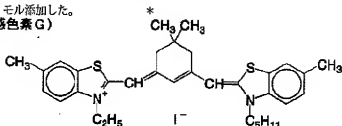


(増感色素E)

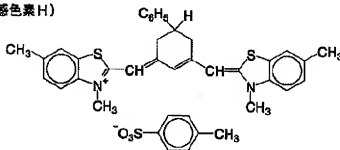


【0144】粒子サイズは高感側が、平均辺長0.40 μm 、低感側が、平均辺長0.30 μm である。その変動係数は、いずれも8%であった。増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル添加した。

(増感色素G)



(増感色素H)



【0147】粒子サイズは高感側が、平均辺長0.38 μm 、低感側が、平均辺長0.32 μm であり、辺長の変動係数は、各々9%と10%であった。増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ

【0145】(赤感増用乳剤Eの調製)前記乳剤A-1と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤A-1、2の調製条件と同様に赤感増用乳剤E-1、低感増用乳剤E-2を作成した。

【0146】

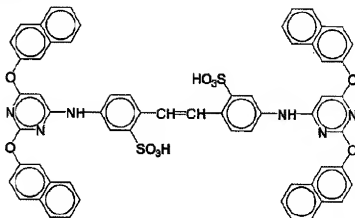
【化30】

乳剤に対しては 8.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 1.0×10^{-4} モル添加した。さらに、以下の化合物Iを赤感増用乳剤E-1にハロゲン化銀1モル当り 3.0×10^{-4} モル添加した。) 50

【0148】

(化合物1)

* * 【化31】



【0149】第一層塗布液調製

イエローカブラー（ExY）57g、色像安定剤（Cpd-1）7g、色像安定剤（Cpd-2）4g、色像安定剤（Cpd-3）7g、色像安定剤（Cpd-8）2gを溶媒（Solvent）21g及び酢酸エチル80mlに溶解し、この液を4gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む23.5質量%ゼラチン水溶液220g中に高速攪拌乳化機（ディゾルバー）で乳化分散し、水を加えて900gの乳化分散物を調製した。一方、前記乳化分散物Aと前記乳剤A-1、A-2を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製し

た。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0150】第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-4-トリアジンナトリウム塩（H-1）、（H-2）、（H-3）を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²、5.0mg/m²及び10.0mg/m²となるように添加した。

【0151】

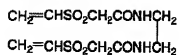
【化32】

⁵⁹
(H-1) 硬膜剤

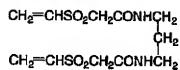


(ゼラチン当り 1.4質量%使用)

(H-2) 硬膜剤



(H-3) 硬膜剤



【0152】

【化33】

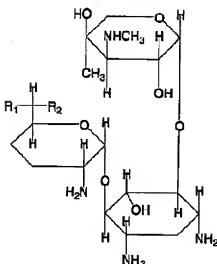
(A b-1) 防腐剤



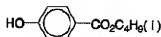
(A b-3) 防腐剤



(A b-4) 防腐剤



(A b-2) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

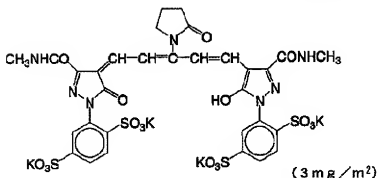
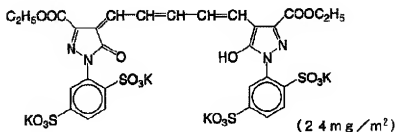
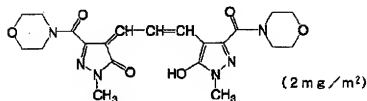
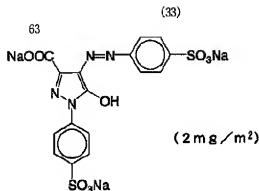
a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

【0153】また、1-(3-メルカプトウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、第二層、第四層、第六層および第七層に、それぞれ0.2 mg/m²、0.2 mg/m²、0.6 mg/m²、0.1 mg/m²となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、1×10⁻⁴モル、2×10⁻⁴モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアク

リル酸ブチルの共重合体ラテックス (質量比1:1、平均分子量200000~400000) を0.05 g/m²を添加した。また第二層、第四層および第六層にカデコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ6 mg/m²、6 mg/m²、18 mg/m²となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料 (カッコ内は塗布量を表す) を添加した。

【0154】

【化34】



【0155】(層構成)以下に、各層の構成を示す。数 40*含有率16質量%、210；含有率4質量%)と蛍光増字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は、白剤(4,4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾリル)スチルベン。含有率0.03質量%)、青味染料(群青、含有率0.33質量%)を含む。ポリエチレン樹脂の量は29.2g/m²]

【0156】支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料(TiO₂；*

【0157】

第一層(青感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤A(金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤A-1と小サイズ乳剤A-2との3:7混合物(銀モル比)。)

0.24

1.25

ゼラチン

65

イエローカプラー (E x Y)	0. 5 7
色像安定剤 (C p d-1)	0. 0 7
色像安定剤 (C p d-2)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d-3)	0. 0 7
色像安定剤 (C p d-8)	0. 0 2
溶媒 (S o l v-1)	0. 2 1

【0158】

第二層 (混色防止層)	
ゼラチン	1. 1 5
混色防止剤 (C p d-4)	0. 1 0
色像安定剤 (C p d-5)	0. 0 1 8
色像安定剤 (C p d-6)	0. 1 3
色像安定剤 (C p d-7)	0. 0 7
溶媒 (S o l v-1)	0. 0 4
溶媒 (S o l v-2)	0. 1 2
溶媒 (S o l v-5)	0. 1 1

【0159】

第三層 (緑感性乳剤層)	
塩臭沃化銀乳剤C (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1:3混合物 (銀モル比)。)	
ゼラチン	0. 1 4
マゼンタカプラー (E x M)	1. 2 1
紫外線吸収剤 (U V-A)	0. 1 5
色像安定剤 (C p d-2)	0. 1 4
色像安定剤 (C p d-4)	0. 0 0 3
色像安定剤 (C p d-6)	0. 0 0 2
色像安定剤 (C p d-8)	0. 0 9
色像安定剤 (C p d-9)	0. 0 2
色像安定剤 (C p d-10)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d-11)	0. 0 1
溶媒 (S o l v-3)	0. 0 0 1
溶媒 (S o l v-4)	0. 0 9
溶媒 (S o l v-5)	0. 1 8
溶媒 (S o l v-6)	0. 1 0
	0. 0 7

【0160】

第四層 (混色防止層)	
ゼラチン	0. 6 8
混色防止剤 (C p d-4)	0. 0 6
色像安定剤 (C p d-5)	0. 0 1 1
色像安定剤 (C p d-6)	0. 0 8
色像安定剤 (C p d-7)	0. 0 4
溶媒 (S o l v-1)	0. 0 2
溶媒 (S o l v-2)	0. 0 7
溶媒 (S o l v-5)	0. 0 6 5

【0161】

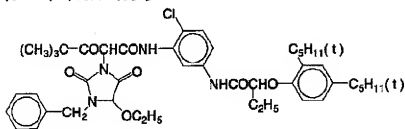
第五層 (赤感性乳剤層)	
塩臭沃化銀乳剤E (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤E-1と小サイズ乳剤E-2との5:5混合物 (銀モル比)。)	

67	68
ゼラチン	0.95
シアンカプラー (ExC-1)	0.023
シアンカプラー (ExC-2)	0.05
シアンカプラー (ExC-3)	0.17
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.055
色像安定剤 (Cpd-1)	0.22
色像安定剤 (Cpd-7)	0.003
色像安定剤 (Cpd-9)	0.01
色像安定剤 (Cpd-12)	0.01
溶媒 (Solv-8)	0.05
【0162】	
第六層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	0.46
紫外線吸収剤 (UV-B)	0.35
化合物 (Sl-4)	0.0015
溶媒 (Solv-7)	0.18
第七層 (保護層)	
ゼラチン	1.00
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.4
流動パラフィン	0.02
界面活性剤 (Cpd-13)	0.02

【0163】

* * 【化35】

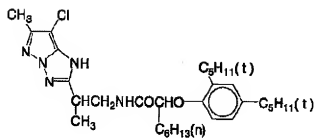
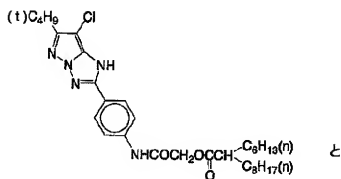
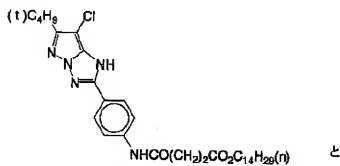
(ExY) イエローカプラー



【0164】

【化36】

⁶⁹
(E x M) マゼンタカブラー

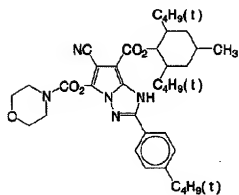


の 40 : 40 : 20 混合物 (モル比)

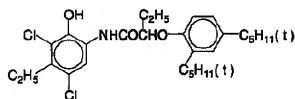
【化37】

【0165】

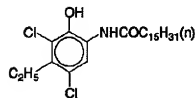
(E x C-1) シアンカブラー



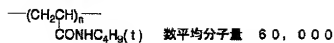
(E x C-2) シアンカブラー



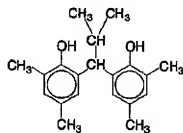
(E x C-3) シアンカブラー



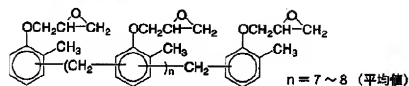
(Cpd-1) 色像安定剤



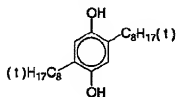
(Cpd-2) 色像安定剤



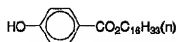
(Cpd-3) 色像安定剤



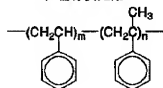
(Cpd-4) 混色防止剤



(Cpd-5) 色像安定剤



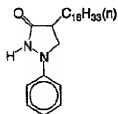
(Cpd-6) 色像安定剤



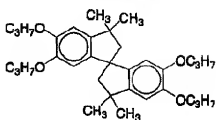
数平均分子量 600

$m/n = 10/90$

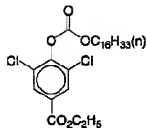
(Cpd-7) 色像安定剤



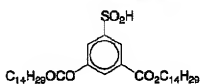
(Cpd-8) 色像安定剤



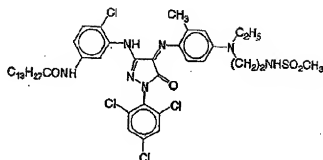
(Cpd-9) 色像安定剤



(Cpd-10) 色像安定剤

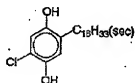


77
(Cpd-11)

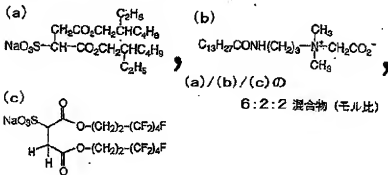


78

(Cpd-12)



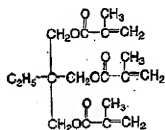
(Cpd-13) 界面活性剤



[0169]

[化41]

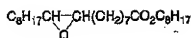
(Cpd-14)



[0170]

[化42]

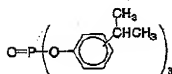
79
(Solv-1)



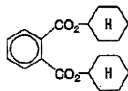
(Solv-3)



(Solv-5)

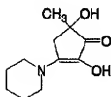


(Solv-8)

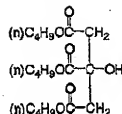


[0171]
[1243]

(S1-4)



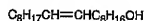
(Solv-2)



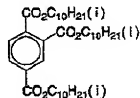
(Solv-4)



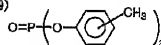
(Solv-6)



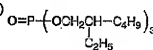
(Solv-7)



(Solv-9)

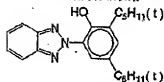


(Solv-10)

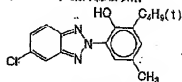


[0172]
[1244]

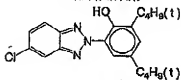
(UV-1) 紫外線吸収剤



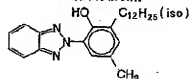
(UV-2) 紫外線吸収剤



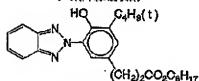
(UV-3) 紫外線吸収剤



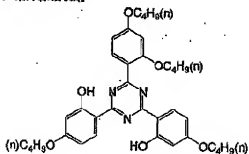
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A: UV-1/UV-2/UV-3=7/2/2 の混合物 (質量比)

UV-B: UV-1/UV-2/UV-3/UV-5/UV-6/UV-7=3/1/1/3/1/3 の混合物 (質量比)

【0173】 以上のようにして作成した試料001に対して第一層を以下に示すBL-A~BL-Eに、第五層の組成を以下に示すRL-A~RL-Hに示すように変更を行った。これらの第一層と第五層を表2に示すよう*

BL-A:

塩化亜鉛増感された立方体、大サイズ乳剤A-1と小サイズ乳剤A-2との3:7混合物(重量比)。

* 組み合わせた試料101~114を製作した。

【0174】 第一層 青感光性乳剤層の組成変更内容

【0175】

ゼラチン	0.24
イエローカプラー (比較イエローカプラーCY1)	1.20
色像安定剤 (Cpd-2)	0.53
色像安定剤 (Cpd-8)	0.06
色像安定剤 (Cpd-14)	0.07
溶媒 (Solv-9)	0.07
	0.20

B L - B :

塩臭沃化銀乳剤 A (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 A-1 と小サイズ乳剤 A-2 との 3 : 7 混合物 (銀モル比))

ゼラチン	0. 1 5
イエローカプラー (例示化合物 (3))	0. 8 7
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 3 0
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 0 6
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0. 0 7
溶媒 (S o l v - 9)	0. 0 7
	0. 2 0

【0177】 B L - C : B L - B においてイエローカプラーを等モルの例示化合物 (24) に変更した。

E L - D : B L - B においてイエローカプラーを等モルの例示化合物 (31) に変更した。

* B L - E : B L - B においてイエローカプラーを等モルの例示化合物 (36) に変更した。

【0178】 第五層 赤感光性乳剤層の組成変更内容
【0179】

R L - A

塩臭沃化銀乳剤 E (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5 : 5 混合物 (銀モル比))

ゼラチン	0. 1 7
シアンカプラー (比較シアンカプラー C C 1)	1. 3 0
溶媒 (S o l v - 3)	0. 3 0
溶媒 (S o l v - 1 0)	0. 4 4
	0. 1 5

【0180】 R L - B : R L - A においてシアンカプラーを等質量の例示化合物 (C-22) に変更した。

R L - C : R L - A において、シアンカプラーを等質量の例示化合物 (C-22) に変更し、塩臭沃化銀乳剤量を $0. 21 \text{ g/m}^2$ に増量した。

R L - D : R L - C においてシアンカプラーを等モルの例示化合物 (C-2) に変更した。

R L - E : R L - C においてシアンカプラーを等モルの例示化合物 (C-4) に変更した。

R L - F : R L - C においてシアンカプラーを等モルの例示化合物 (C-21) に変更した。

R L - G : R L - C においてシアンカプラーを等モルの例示化合物 (C-55) に変更した。

R L - H : R L - C においてシアンカプラーを等モルの※

※例示化合物 [(C-22) と (C-55) の混合物 (9 : 1 モル比)] に変更した。

【0181】 上記の感光材料 001 を 127 mm 幅のロール状に加工し、富士写真フイルム (株) 製ミニラボプリンタープロセッサ PP350 (商品名) を用いて感光材料に平均濃度のネガティブフィルムから像線露光を行い、下記処理工程に使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の 2 倍となるまで連続処理 (ランニングテスト) を行った。処理液組成と工程時間の異なる以下の 2 つの処理を行い感光材料を評価した。

【0182】 処理工程 A

以下のランニング処理液を用いた処理を処理 A とした。

【0183】

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	38. 5℃	45 秒	45 mL
漂白定着	38. 0℃	45 秒	35 mL
リンス 1	38. 0℃	20 秒	—
リンス 2	38. 0℃	20 秒	—
リンス 3 **	38. 0℃	20 秒	—
リンス 4 **	38. 0℃	20 秒	121 mL
乾燥	80℃		

(注)

* 感光材料 1 m^2 あたりの補充量** 富士写真フイルム (株) 製リンスクリーニングシステム RC50D (商品名) をリンス 3 に装着し、リンス 3 からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール (RC50D) へ送る。同槽で送られた透過水はリンス 4 に供給し、濃縮液はリンス 3 に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は $50 \sim 300 \text{ mL}$ /

分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温度循環させた。リンスは1から4への4タンク向流方式とした。

【0184】各処理液の組成は以下の通りである。

【発色現象液】	【タンク液】	【補充液】
水	800mL	800mL
蛍光増白剤（F L-1）	2.2g	5.1g
蛍光増白剤（F L-2）	0.35g	1.75g
トリイソプロパノールアミン	8.8g	8.8g
ポリエチレングリコール （平均分子量300）	10.0g	10.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g	4.0g
亜硫酸ナトリウム	0.10g	0.20g
塩化カリウム	10.0g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン		
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g
ジナトリウム-N,N-ビス（スルホナート エチル）ヒドロキシルアミン	8.5g	14.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- （ β -メタンスルホンアミドエチル）アニリン		
・3/2硫酸塩・モノハイドレート	4.8g	14.0g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH（25℃、硫酸とKOHで調整）	10.15	

【0185】

【漂白定着液】	【タンク液】	【補充液】
水	800mL	800mL
チオ硫酸アンモニウム （750g/L）	107mL	214mL
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3g	16.5g
エチレンジアミン4酢酸鉄（III）		
アンモニウム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g
硝酸（67%）	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH（25℃、硫酸とアンモニア水で調整）	6.5	6.5

【0186】

【リンス液】	【タンク液】	【補充液】
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02g	0.02g
脱イオン水（電導度5 μ S/cm以下）	1000mL	1000mL
pH（25℃）	6.5	6.5

【0187】処理工程B

試料001を127mm幅のロール状に加工し、処理時間、処理温度を変えられるように富士写真フイルム（株）製ミラボプリンタープロセッサ P P 350を改造した実験処理装置を用いて感光材料に平均濃度のネガティブフィルムから像線露光を行い、下記処理工程に*

*て使用した発色現象補充液の容量が発色現象タンク容量の2倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。このランニング処理液を用いた処理を処理Bとした。

【0188】

処理工程	温度	時間	補充量*
------	----	----	------

発色現像	45.0℃	17秒	45mL
漂白定着	40.0℃	20秒	35mL
リンス1	40.0℃	8秒	—
リンス2	40.0℃	8秒	—
リンス3 **	40.0℃	8秒	—
リンス4 **	38.0℃	8秒	121mL
乾燥	80℃	15秒	

(注)

* 感光材料1m²あたりの補充量

**富士写真フイルム(株)製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス3に装着し、リンス3からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール(RC50D)へ送る。同槽で送られた透過水はリンス4に供給し、濃縮液はリンス3に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間循環曝露させた。リンスは1から4への4タンク向流方式とした。

【0189】各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL
蛍光増白剤(FL-3)	4.0g	8.0g
残色低減剤(SR-1)	3.0g	5.5g
トリイソプロパノールアミン	8.8g	8.8g
p-トールエンスルホン酸ナトリウム	10.0g	10.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g	4.0g
亜硫酸ナトリウム	0.10g	0.10g
塩化カリウム	10.0g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン		
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g
ジナトリウム-N,N'-ビス(スルホナート		
エチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	14.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-		
(β-メタンスルホンアミドエチル)アニリン		
・3/2硫酸塩・モノハイドレード	7.0g	19.0g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH(25℃、硫酸とKOHで調整)	10.25	12.6

【0190】

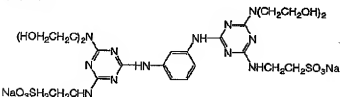
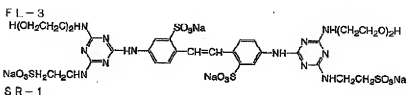
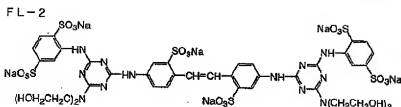
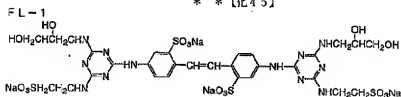
[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL
チオ硫酸アンモニウム(750g/L)	107mL	214mL
コハク酸	29.5g	59.0g
エチレンジアミン4酢酸鉄(III)		
アンモニウム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g
硝酸(67%)	17.5g	35.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH(25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

【0191】

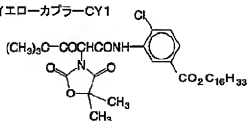
89		90
[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02g	0.02g
脱イオン水（電導度5 μ S/cm以下）	1000mL	1000mL
pH（25℃）	6.5	6.5

【0192】

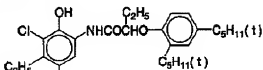
* * 【化45】



比較イエローカブラーCY1



比較シアンカブラーCC1



(ExC-2と同じシアンカブラー)

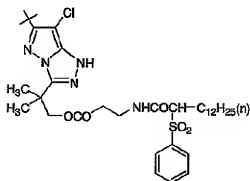
【0193】 試料101～114は各写真顕成層塗布液を塗布し感光材料とした後25℃相対湿度55%の条件下に10日保存の後に以下の評価を行った。

【0194】 (評価1 色再現性) 各試料に対して3色分解の露光を与え、上記処理工程Aで発色現象処理を行い、イエロー、マゼンタ、及びシアンのそれぞれ単色発

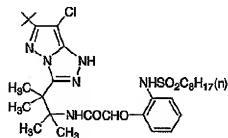
果、特に本発明のシアンカブラーを使用した試料でグレイ処理時のイエローおよびマゼンタ発色濃度の向上が認められた。また、評価1～評価5の結果も実施例1と同様に本発明のイエローカブラーと本発明のシアンカブラーを併用すると本発明の効果が得られることが分かった。

【0201】[実施例3]実施例1及び2の試料の第三層のマゼンタカブラーを以下の様に変更した試料を作成した。実施例1及び2に準じて評価を行った結果、本発明に従えば色再現性と迅速処理性に優れるハロゲン化銀*10

マゼンタカブラー M1



マゼンタカブラー M2



【0205】[実施例4]実施例1においてハロゲン化銀乳剤を以下の様に変更した試料を作成し、実施例1に準じた評価を行った。その結果、本発明に従えば色再現性と迅速処理性に優れるハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られることが分かった。

第一層：(乳剤B-H)と(乳剤B-L)の4対6の混合物(銀モル比)

第三層：(乳剤G-H)と(乳剤G-L)の5対5の混合物(銀モル比)

第五層：(乳剤R-H)と(乳剤R-L)の6対4の混合物(銀モル比)

【0206】(乳剤B-Hの調製)攪拌したゼラチン水

*ラー写真感光材料が得られることが分かった。

【0202】第三層 緑感光性乳剤層の組成変更内容

【0203】G-L-A：実施例1の第三層においてマゼンタカブラーを1.5倍モルのマゼンタカブラーM1に変更した。

G-L-B：実施例1の第三層においてマゼンタカブラーを1.5倍モルのマゼンタカブラーM2に変更した。

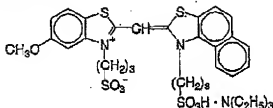
【0204】

【化46】

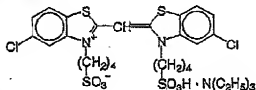
溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径0.55μm、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、臭化カリウム(出来上りのハロゲン化銀1モルあたり3モル%)およびK₂[Ru(CN)₆]を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で沃化カリウム(出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.3モル%)を添加した。更に硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、K₂[Ir(5-メチルチアゾール)Cl₄]およびK₂[Ir(H₂O)Cl₄]を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳

剤にチオスルホン酸ナトリウムと下記増感色素 A および増感色素 B を添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス (1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート) オーレート (I) テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび 1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。こ*

(増感色素 A)



(増感色素 B)



【0208】(乳剤 G-H の調製) 攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 0.35 μm、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、K₂[Ru(CN)₆] を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 100% の時点にかけて、臭化カリウム (出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり 4 モル%) を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム (出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.2 モル%) を添加した。硝酸銀の添加が 92% の時点から 95% の時点にかけて、K₂[1r(5-メチルチアゾール)C1₁] を添加した。更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、K₂[1r(H₂O)C1₁] を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にチオスルホン酸ナトリウムを添加

* のようにして得られた乳剤を、乳剤 B-H とした。

(乳剤 B-L の調製) 乳剤 B-H とは、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度のみを変えて、球相当径 0.45 μm、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。得られた乳剤を、乳剤 B-L とした。

【0207】

【化 47】

し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス (1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート) オーレート

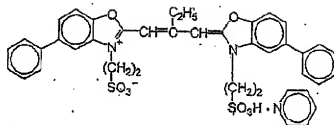
(I) テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に下記増感色素 D、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 G-H とした。

【0209】(乳剤 G-L の調製) 乳剤 G-H とは、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度のみを変えて、球相当径 0.28 μm、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。得られた乳剤を、乳剤 G-L とした。

【0210】

【化 48】

(増感色素D)



【0211】(乳剤R-Hの調製) 攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径0.35 μ m、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_2[Ru(CN)_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり4.3モル%)を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で沃化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.15モル%)を添加した。硝酸銀の添加が92%の時点から95%の時点にかけて、 $K_2[Ir(5\text{-メチルチアゾール})Cl_4]$ を添加した。更に硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、 $K_2[Ir(H_2O)Cl_4]$ を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にチオスルホン酸ナトリウム

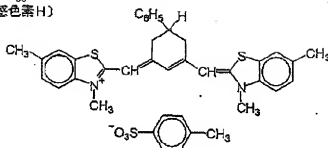
を添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に下記増感色素H、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、下記化合物Iおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤R-Hとした。

【0212】(乳剤R-Lの調製) 乳剤R-Hとは、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度のみを変えて、球相当径0.28 μ m、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。得られた乳剤を、乳剤R-Lとした。

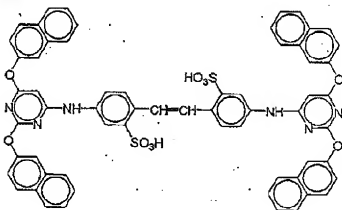
【0213】

【化49】

(増感色素H)



(化合物1)



【0214】【実施例5】実施例1～4で作製した試料を以下に示す装置を用いて走査露光を与え、実施例1～4に準じた評価を行ったところ、本発明の構成の試料を用いると色再現性及び迅速処理性に優れるという本発明の効果が特に顕著に得られることが分かった。デジタルミニラボ フロンティア330（商品名、富士写真フイルム社製）、Lambda 130（商品名、Durst社製）、LIGHTJET 5000（商品名、Gretag社製）。

【0215】【実施例6】特開2001-142181号の実施例1に記載の試料109において、以下の1）および2）の変更を行った試料を作成した。1）第15

*層、第16層および第17層の組成を下記の様に変更した。2）第4層、第5層および第6層はいずれも該実施例1の試料101において、該試料で使用されているC-1、C-2をそれぞれモル比で50%のみ本発明の例示化合物C-22に置き換えた。すなわち、C-1（特開2001-142181号の実施例1に記載の化合物）および本発明のC-22の混合物（第4層と第5層に使用した）、C-2（特開2001-142181号の実施例1に記載の化合物）および本発明のC-22の混合物（第6層に使用した）に置き換えた。

【0216】

第15層（低感度青感性乳剤層）

沃臭化銀乳剤L	銀量	0.11
沃臭化銀乳剤M	銀量	0.15
ゼラチン		0.80
イエローカプラー（本発明の例示化合物（43））		0.30
化合物Cpd-M		0.01
高沸点有機溶媒（トリクレジルホスフェート）		0.05

【0217】

第16層（低感度青感性乳剤層）

沃臭化銀乳剤N	銀量	0.15
---------	----	------

101

102

沃臭化銀乳剤O	銀量	0.15
ゼラチン		0.76
イエローカプラー（本発明の例示化合物（43））		0.34
化合物Cpd-N		0.002
高沸点有機溶媒（トリクレジルホスフェート）		0.06

【0218】

第17層（低感度寄感性乳剤層）

沃臭化銀乳剤O	銀量	0.15
沃臭化銀乳剤P	銀量	0.15
ゼラチン		1.10
イエローカプラー（本発明の例示化合物（43））		0.92
化合物Cpd-N		0.005
高沸点有機溶媒（トリクレジルホスフェート）		0.17

【0219】なお、沃臭化銀乳剤L～P、化合物Cpd-MおよびNは特開2001-142181号に記載のものである。このようにして得られた試料を用いて特開2001-142181号の実施例1に記載の方法で露光および現像処理（現像処理A）し、本発明の効果を確

認した。

【0220】

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、色再現性及び画像堅牢性に優れ、さらに迅速処理性にも優れる。